

Komplex egyensúlyok Ca(II) , Al(III) és heptaglukonát ionokat tartalmazó erősen lúgos oldatokban.

A doktori értekezés tézisei



Buckó Ákos

Témavezetők: Prof. Dr. Sipos Pál
Prof. Dr. Pálinkó István

Kémia Doktori Iskola

Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék,
Természettudományi és Informatikai Kar, Szegedi Tudományegyetem

Szeged

2021

Bevezetés

A cukorkarboxilátok és a különféle fémionok közötti kölcsönhatásokról, ipari jelentőségük miatt, már a múlt század kezdete óta számos tanulmány születik.

Ezen vegyületek két nevezetes tagját, a D-glükonsavat (GlucH) és D-heptaglükonsavat (HpglH) az élelmiszeriparban kelesztő, ízesítő vagy zsírfelszívódást csökkentő adalékként, míg nátriumsóikat a gyógyászatban és iparban fémkelátorként alkalmazzák.

A kis molekulatömegű szerves vegyületek, melyek fellelhetők a legtöbb bauxitércben, a nyers bauxit feltárása során kerülnek be a Bayer-folyamatba. A szakirodalom szerint erősen lúgos közegben nagystabilitású többmagvú fémkomplexekeket alkothatnak Ca^{2+} -ionokkal. Ezáltal jelenlétük nagymértékben befolyásolhatja a $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$ oldhatóságát, amelyet a feltáráshoz használt NaOH visszanyerésére használnak az úgynevezett rekauszifikációs folyamatban. Az előbb tárgyalt lehetséges felhalmozódásuk mellett ezeket a szerves vegyületeket néha szándékosan adagolják a zagyhoz, mivel így visszaszorítható a gyártás szempontjából nemkívánatos melléktermékek - például a jól ismert trikálcium-aluminát - képződése az egyensúly $\text{CaCO}_3(\text{s})$ képződésének irányába való eltolása által.

A folyamat optimalizálásának szempontjából fontos, hogy a cukorkarboxilátok és az Al^{3+} ionok kölcsönhatásait is figyelembe vegyünk. A korábbi kutatások döntő többsége csak savas vagy enyhén lúgos pH-n lejártsódó ($\text{pH} < 12$) komplexképződési reakciókkal foglalkozott, amelyek hagyományos módszertant és kísérleteket igényelnek.

A Ca^{2+} mellett más fémionokat is tartalmazó rendszerekről közölt eredmények alapján a cukorkarboxilátok gyakran képeznek heteropolinukleáris vegyületeket, $\text{Ca}_p\text{M}_q\text{L}_r^{2p+xq-r}$, ahol M egy másik három (Al^{3+} , Fe^{3+} , $x = 3$) vagy négy értékű (Th^{4+} , $x = 4$) fémion, L pedig az OH és COO^- csoportokat tartalmazó ligandumot jelenti.

Célkitűzés

Egy ipari folyamat hatékony optimalizálásához elengedhetetlen azon peremfeltételek ismerete, amelyek mellett a fent említett terner komplexek kialakulhatnak. Ezért célul tűztük ki a Hpgl $^-$, Ca^{2+} és Al^{3+} ionok között képződő komplexek összetételének és stabilitási állandóinak meghatározását széles pH-tartományban (2–12), különös hangsúlyt fektetve az erősen lúgos közegben előforduló kölcsönhatásokra. A háromkomponensű rendszerekben uralkodó oldategyensúlyok és a megfelelő biner alrendszerek leírásával együtt megkíséreltük az

egyensúlyi adatok magas hőmérsékletre és az ipari körülmények szempontjából releváns nagy ionerősségre történő extrapolálását is. Végül átfogóan jellemeztük a vizes oldatokból kicsapódott szilárd fázisokat.

Kísérleti rész

A Hpgl^- protonálódási állandóját pH-potenciometriás titrálásokkal határoztuk meg üvegelektódot alkalmazva, míg a Gluc^- és Hpgl^- ionok deprotonálását H_2/Pt elektród segítségével figyeltük meg. Ez utóbbi reakciót ^{13}C mágneses magrezonancia (NMR) spektroszkópiával is megvizsgáltuk.

A biner és terner rendszerek komplex képződési egyensúlyának számszerűsítéséhez potenciometriát alkalmaztunk ismét H_2/Pt elektród felhasználásával. Az így kapott adatokat polarimetriás mérésekkel egészítettük ki, majd a megfelelő képződési állandókat a mért cellapotenciálok és forgatóképességek együttes illesztésével kaptuk meg, különböző speciációs modellek feltételezése mellett. Továbbá, a javasolt modellt ESI-MS (Electrospray Ionization Mass Spectrometry), fagyáspont-csökkenés és oldhatósági mérésekkel validáltuk. A fémion-kötő helyeket, valamint az oldatban lévő komplexek lehetséges szerkezetét ^1H és ^{13}C NMR spektroszkópiai módszerekkel vizsgáltuk.

A különféle szilárd fázisokat, amelyek egyes jól meghatározott oldatösszetételeknél csapódtak ki, a következő kísérleti eszközökkel vizsgáltuk: a kristályosságot röntgendiffrakcióval (XRD), a morfológiát, és az elemeloszlást pedig pásztázó elektronmikroszkóppal, illetve energia diszperzív röntgen analízissel (SEM-EDX) jellemeztük. Ezen vegyületek lehetséges szerkezetére vonatkozó információkat Raman és infravörös (IR) spektroszkópiákkal nyertük. A Ca^{2+} és Al^{3+} mennyiségét induktívan kapcsolt plazma optikai emissziós spektrometriával (ICP-OES) határoztuk meg, míg az egyes mintákban a ligandum koncentrációját UV-vis spektrofotometriás mérések alapján számítottuk ki. Végül a szilárd anyagok termikus tulajdonságait IR spektroszkópiával párosított termogravimetriás analízissel (DTG) tanulmányoztuk az egyes tömegveszteségekhez kapcsolódó folyamatok azonosítása érdekében.

Új tudományos eredmények

T1. Bizonyítottuk, hogy a Gluc^- két egymást követő deprotonálási lépésen megy keresztül, GlucH_2^- és GlucH_3^- részecskék képződését eredményezve.

A két lépcsőzetes savi disszociációs állandót a ^{13}C NMR jelek kémiai eltolódásainak illesztésével határoztuk meg, feltételezve a két említett egyensúlyt. Bár az észlelt változások nagy részének leírására egyetlen deprotonálási lépés is elegendőnek bizonyult, a mért és szimulált adatok megfelelő egyezéséhez a GlucH_2^- részecske jelenlétét is feltételeznünk kellett. Bár utóbbi képződése csak $\approx 30\%$ körül ment végbe, ezen részecske létezését mátrix-rang elemzés, mint független numerikus módszer is alátámasztotta.

T2. Kimutattuk, hogy az erősen lúgos oldatokban képződő nagystabilitású többmagvú Ca - Gluc^- komplexek összetétele széles hőmérséklettartományban állandó marad.

A $t = 25, 50$ és 75°C hőmérsékleten végrehajtott potenciometriás titrálások eredményei alapján a számított részecskeeloszlás mindhárom hőmérsékleten megegyezett, ahol a többmagvú $\text{Ca}_3\text{Gluc}_2(\text{OH})_4^0$ komplex volt a domináns részecske. Ezen megfigyelés a titrálási görbék alakjával is összhangban van, mely a hőmérséklet emelkedésével nem változott jelentős mértékben.

T3. Kísérletileg igazoltuk egy csoport újszerű koordinációs vegyület képződését alumínium- és heptaglukonát-tartalmú vizes oldatokban, mind savas, mind erősen lúgos közegben.

A pH 1 és 14 közötti potenciometriás titrálások és polarimetriás mérések számos eddig ismeretlen komplex vegyület képződését fedték fel. Az irodalomból már ismert egymagvú 1:1 komplex mellett az $\text{Al}(\text{OH})_5\text{Hpgl}^{3-}$, $\text{Al}(\text{OH})_5\text{Hpgl}_2^{4-}$, $\text{Al}_4(\text{OH})_{15}\text{Hpgl}_3^{6-}$ valamint az $\text{Al}_3(\text{OH})_{13}\text{Hpgl}_2^{6-}$ volt kimutatható, mely utóbbi az erősen lúgos oldatokban domináns részecskeként volt jelen.

Továbbá, pH = 6 alatt az $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Hpgl}^0$ monomer részecske két dimerjének, az $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Hpgl}_2^0$ komplexnek, valamint deprotonált formájának, az $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Hpgl}_2^-$ vegyületnek a jelenléte volt kimutatható.

T4. NMR spektroszkópiai méréseink alapján kijelenthető, hogy a semleges pH-tartományban az aluminát és heptaglukonát ionok között képződő komplexek valószínűleg ligandum által stabilizált hidroxidok.

A pH = 4, 8 és 12 mellett végzett ^1H és ^{13}C NMR kísérletek eredményei alapján a pH = 8 tartományban kapott spektrumok közel megegyezők voltak a tiszta liganduméval, jelezve a

Hpgl⁻ egy esetleg fémion-általi asszociáció hatására bekövetkező szerkezeti változásának hiányát. Ezt az állítást félkvantitatív oldhatósági szimulációk is alátámasztják: pH = 6 és 11 tartományban, az Al³⁺ és az OH⁻ ionok teljes koncentrációja meghaladta az Al(OH)₃(s) oldhatósági szorzatát, de csapadék nem volt megfigyelhető heptaglukonát ionok jelenlétében.

T5. Bizonyítottuk, hogy a Hpgl⁻ ionok terner komplexeket képeznek Ca²⁺ és Al³⁺ ionokkal erősen lúgos vizes oldatokban. Kizárólag biner Ca²⁺/Hpgl⁻ és Al³⁺/Hpgl⁻ komplexek feltételezése nem volt elegendő az oldategyensúlyok megfelelő leírására.

A potenciometriás titrálások eredményei erős bizonyítékkal szolgálnak a pH 8–14 között képződő terner komplexek képződését illetően, mindazonáltal pH < 8 tartományban már a biner komplexek kizárólagos feltételezése is elegendőnek bizonyult a mért adatok megfelelő illesztéséhez.

A CaAl(OH)₄Hpgl₂⁻ részecskék különböző protonált formái mellett további 1:2:2, 2:1:2, 2:2:2, sőt 3:1:4 sztöchiometriájú komplexeket határoztunk meg. Ezeket a megállapításokat kvalitatívan megerősítették a ¹H és ¹³C NMR spektroszkópiai kísérletek is: a Ca²⁺ és Al(OH)₄⁻ jelenlétében felvett Hpgl⁻ spektrumok lényeges különböztek (mind a csúcsok számát és helyzetét, mind a jelek alakját illetően) a biner minták esetében megfigyelt spektrumoktól. A Ca²⁺-függő NMR-sorozat alapján legalább három különböző terner komplexre lehet következtetni, mely összhangban van a szimulált koncentráció-eloszlási diagramokkal.

T6. Megállapítottuk, hogy a Ca²⁺-, Al³⁺- és Hpgl⁻-tartalmú oldatokból kicsapódott szilárd terner komplexek összetétele a CaAlHpgl(OH)₄⁰ és Ca₂AlHpgl₂(OH)₅⁰ összetételekkel írható le n_{OH}/n_{Hpgl} = 1,0 arány felett, míg a Ca₃Al₂Hpgl₃(OH)₉⁰ kizárólag ezen arány alatt alakul ki.

Az ICP-OES és UV-Vis mérések alapján a terner komplexek két egységes csoportját különböztethetjük meg, míg a biner komplexek esetén az Al₃Hpgl(OH)₈⁰ és a különböző vegyes Ca-tartalmú komplexek képződése feltételezhető. Ezen eredményeket IR és Raman spektroszkópiás mérések is megerősítették: A komplexek egyes karboxilát-sávjainak Fourier-dekonvolúciója alapján a ligandum Ca²⁺ és Al³⁺ ionokhoz való koordinációja eltér a háromkomponensű szilárd anyag és a biner komplexek esetén.

T7. Méréseink alapján a heptaglukonát biner és terner komplexeinek hőstabilitása lényegesen magasabb volt, mint a kereskedelmi forgalomban elérhető sóié.

A különböző hőmérsékleteken kalcinált minták esetében rögzített IR-spektrumok alapján a lebomlás kezdetéhez tartozó hőmérséklet növekedése a következő sorrendben figyelhető meg: NaHpgl és CaHpgl₂ sók < Al-Hpgl komplex ≈ Ca-Hpgl komplex < terner komplexek. A

terner komplexek kiemelkedő hőstabilitása annak tulajdonítható, hogy mindkét fémion egyidejűleg kötődik a ligandum(ok)hoz, mely stabilabb kelát-struktúrák jelenlétére utal.

Az eredmények gyakorlati felhasználási lehetőségei

Amint fentebb tárgyaltuk, fő célunk egy átfogó áttekintés volt egy bonyolult háromkomponensű egyensúlyi rendszerről, amely jó kiindulópont lehet a Bayer-folyamat jövőbeni optimalizálási kísérleteihez. Eredményeink hozzájárulhatnak a Bayer-folyadékokban lejátszódó komplexképződési reakciók jobb megértéséhez, különösen azáltal, hogy megalapozzák a megfelelő egyensúlyok mennyiségi leírását. Ezenkívül a komplexek szerkezetére vonatkozó következmények új betekintést nyújthatnak a mögöttes mechanizmusba és a különböző molekuláris motívumok fém-ion koordinációban betöltött szerepébe.

Közlemények és konferenciamegjelenések listája

Az értekezés témaköréhez kapcsolódó, referált folyóiratban megjelent publikációk:

1. **Buckó Á.**, Kása Zs., Szabados M., Kutus B., Berkesi O., Kónya Z., Kukovecz Á., Sipos P., Pálinkó I. The structure and thermal properties of solid ternary compounds forming with Ca^{2+} , Al^{3+} and heptagluconate ions. *Molecules* **2020**, 25(20), 4715, 14 p. Impakt faktor (2019): 3,267
2. **Buckó Á.**, Kutus B., Peintler G., Kele Z., Pálinkó I., Sipos P. Stability and Structural Aspects of Complexes Forming between Aluminum (III) and D-Heptagluconate in Acidic to Strongly Alkaline Media: An Unexpected Diversity. *J. Mol. Liq.* **2020**, 113645. Impakt faktor (2020): 5,065
3. **Buckó Á.**, Kutus B., Peintler G., Pálinkó I., Sipos P. Temperature Dependence of the Acid–Base and Ca^{2+} -Complexation Equilibria of d-Gluconate in Hyperalkaline Aqueous Solutions. *Polyhedron* **2019**, 158, 117–124, doi:10.1016/j.poly.2018.10.034. Impakt faktor (2019): 2,343

Az értekezés témaköréhez kapcsolódó, konferenciakiadványban megjelent teljes közlemények:

1. **Buckó Á.**, Kutus B., Peintler G., Sipos P., Pálinkó I. Complexation of heptagluconate with aluminate ions in strongly alkaline aqueous solutions.
Melník, M; Segl'a, P; Tatarko, M. *Progressive Trends in Coordination, Bioinorganic and Applied Inorganic Chemistry*: Slovak Chemical Society, **2019** pp. 24-30.
2. **Buckó Á.**, Kutus B., Peintler G., Pálinkó I., Sipos P. Temperature dependence of proton dissociation and complexation processes in the Ca^{2+} /gluconate system under hyperalkaline conditions.
Melník, M; Segl'a, P; Tatarko, M. *Modern Trends in Coordination, Bioinorganic and Applied Inorganic Chemistry*: Slovak Chemical Society, **2017** pp. 27-36.

Az értekezés témaköréhez közvetlenül nem kapcsolódó, referált folyóiratban megjelent publikációk:

1. Kutus B., Peintler G., **Buckó Á.**, Balla Zs., Lupan A., Attia AAA., Pálinkó I., Sipos P. The acidity and self-catalyzed lactonization of L-gulonic acid: thermodynamic, kinetic and computational study. *Carbohydr. Res.* **2018**, 467, pp. 14-22.
Impakt faktor (2016): 2,096
2. Gácsai A., Kutus B., **Buckó Á.**, Csendes Z., Peintler G., Pálinkó I., Sipos P. Some aspects of the aqueous solution chemistry of the $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}/\text{OH}^-/\text{Cit}^{3-}$ system: The structure of calcium citrate complex forming in hyperalkaline aqueous solution. *J. Mol. Struct.* **2016**, 1118, pp. 110-116.
Impakt faktor (2016): 1,753
3. Kutus B., **Buckó Á.**, Peintler G., Pálinkó I., Sipos P. Calcium complexation and acid-base properties of L-gulonate, a diastereomer of D-gluconate. *Dalton Trans.* **2016**, 45 pp. 18281-18291.
Impakt faktor (2016): 4,029

Az értekezés témaköréhez nem kapcsolódó, konferenciakiadványban megjelent teljes közlemények:

1. Dudás Cs., Kutus B., **Buckó Á.**, Böszörményi É., Faragó T., Peintler G., Pálinkó I., Sipos P. Small Mw hydroxy- and oxocarboxylate type organics relevant to the Bayer process - acid-base properties and calcium-complexation in moderately to highly alkaline medium.
Canfell, A; Ladhams, M. *Alumina2018: The 11th AQW International Conference - Conference Proceedings*: AQW Inc., **2018** pp. 381-386.
2. **Buckó Á.**, Kutus B., Peintler G., Pálinkó I., Sipos P. Az L-gulonát ion protonálódásának és laktonizációjának vizsgálata.
Bohner, B.; Mesterházy, E. *XXXVIII. Kémiai Előadói Napok Program és előadás-összefoglalók*: Szegedi Tudományegyetem, **2015**, ISBN 978-963-9970-64-9

Konferenciamegjelenések:

9 nemzetközi konferencián bemutatott előadás társszerzője

4 magyar konferencián bemutatott előadás társszerzője

2 nemzetközi konferencián bemutatott poszter társszerzője

Referált folyóiratban megjelent közlemények:

Disszertációhoz kapcsolódó: 3

Összesen: 9

Összesített impakt faktor:

Disszertációhoz kapcsolódó: 10,675

Összesen: 18,553